

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012415

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C01B 21/14

(21)Application number : 2000-192129

(71)Applicant : TORAY FINE CHEMICALS CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.2000

(72)Inventor : BANSHO KUMIKO  
NOGUCHI YOSHIO

## (54) METHOD OF PRODUCING FREE HYDROXYLAMINE AQUEOUS SOLUTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of producing free hydroxylamine aqueous solution by the reaction of hydroxylammonium sulfate with calcium oxide and/or calcium hydroxide in which the particle size of sulfate produced by the reaction is increased to improve the filtration efficiency owing to that calcium sulfate is added to the reaction system beforehand as the seeding slurry.

**SOLUTION:** This method of producing free hydroxylamine aqueous solution by reacting an aqueous solution containing hydroxylammonium sulfate with a slurry of calcium oxide and/or calcium hydroxide is conducted in a state where calcium sulfate is always existing as the seeding slurry. And in case of conducting the reaction batchwise, calcium sulfate is preferably mixed beforehand with the aqueous solution containing hydroxylammonium sulfate and/or with the slurry of calcium oxide and/or calcium hydroxide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3503115

[Date of registration] 19.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12415

(P 2 0 0 2 - 1 2 4 1 5 A)

(43) 公開日 平成14年 1 月15日 (2002. 1. 15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C01B 21/14

C01B 21/14

Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-192129 (P 2000-192129)

(22) 出願日 平成12年 6 月27日 (2000. 6. 27)

(71) 出願人 000187046

東レ・ファインケミカル株式会社  
滋賀県守山市勝部 6 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 番匠 久実子

滋賀県守山市勝部 6 丁目 1 - 1 東レ・フ  
ァインケミカル株式会社内

(72) 発明者 野口 義夫

滋賀県守山市勝部 6 丁目 1 - 1 東レ・フ  
ァインケミカル株式会社内

(74) 代理人 100117938

弁理士 佐藤 謙二

(54) 【発明の名称】 フリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとを反応させる際に、種スラリーとしての硫酸カルシウムを予め反応系に存在させておくことで、該反応で生じる硫酸塩の粒径を大きくして濾過効率を向上させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法を提供する。

【解決手段】 硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとの反応によりフリーヒドロキシルアミンを製造する方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムが常に反応系中に存在している状態で該反応を行なうフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法であり、反応をバッチ式で行なう場合は、硫酸カルシウムを、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液および／または酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーに予め混合しておくことが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとの反応によりフリーヒドロキシルアミンを製造する方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムが常に反応系中に存在している状態で該反応を行なうフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとの反応をバッチ式で行なうに際し、種スラリーとしての硫酸カルシウムを、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液および／または酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーに予め混合しておく請求項 1 記載のフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法。

【請求項 3】 硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとの混合反応を連続で行なうに際し、該反応によって生じる硫酸カルシウムを種スラリーとする請求項 1 または 2 記載のフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法。

【請求項 4】 フリーヒドロキシルアミンを含む系中に安定剤を添加する請求項 1～3 のいずれかに記載のフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応によりフリーヒドロキシルアミンを製造する方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムを予め反応系に存在させ、該反応で生じる硫酸塩の粒径を大きくして濾過効率を向上させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ヒドロキシルアミンは、医農薬中間原料や金属表面処理剤等、工業的に幅広い用途で使用されている。特に近年では、電子光学用材料業界のように、より金属含有量の少ない高純度のフリーヒドロキシルアミン水溶液の供給が望まれるようになってきた。

【0003】 最近のフリーヒドロキシルアミンを製造する方法として、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応による方法が挙げられるが、この反応系中には目的のフリーヒドロキシルアミン以外に多量の硫酸塩が含まれることとなる。そこでフリーヒドロキシルアミンと硫酸塩とを分離し、より高純度かつ高濃度のフリーヒドロキシルアミンの溶液を得ることが必要である。

【0004】 また、これらの用途のためには、フリーヒドロキシルアミンは水溶液である方が望ましく、この場合は水溶液中の塩をいかに多く除去できるかが課題であるが、その課題解決のためには通常、水溶液中の塩を析

出させて分離する方法が採られるために、塩の水にたいする溶解度と塩の粒子性状が重要な要素となる。

【0005】 ドイツ国特許公開第 3 5 2 8 4 6 3 号公報には、アンモニウムイオン含有量の少ない硫酸ヒドロキシルアンモニウムと、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの酸化物および／または水酸化物とを水中で反応させ、アルカリ土類金属の硫酸塩を分離してフリーヒドロキシルアミンの水溶液を得る方法が提案されている。ここで用いられるアルカリ土類金属の硫酸塩は、一般的には水に対する溶解度が小さいため、結晶の粒径が極端に小さく固体分離を実施するには困難が伴うが、ドイツ国特許公開第 3 5 2 8 4 6 3 号公報にはこれに対する解決策が示されておらず工業的な方法とは言い難い。また、晶析以外に硫酸塩を分離する操作も試みられてはならず、得られる水溶液中には溶解度分の硫酸塩を含むことになる。ところで、この反応に使用される硫酸ヒドロキシルアンモニウムは、予め硫酸アンモニウム等のアンモニウムイオン含有量を減らしておくために、原料の硫酸ヒドロキシルアンモニウム水溶液を数回晶析する操作が必要となる。さらに、ストロンチウム化合物やバリウム化合物は比較的高価な上、毒性も高いことから工業生産に於いては最適な方法とはいえない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとを反応させる際に、種スラリーとしての硫酸カルシウムを予め反応系に存在させておくことで、該反応で生じる硫酸塩の粒径を大きくして濾過効率を向上させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとの反応によりフリーヒドロキシルアミンを製造する方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムが常に反応系中に存在している状態で該反応を行なうフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造方法である。

【0008】 本発明では、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとを混合する反応によりフリーヒドロキシルアミンを得る方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムが常に系中に存在している状態で反応を行ない、当該反応で生じる硫酸塩の粒径をより大きいものにする。すなわち、該反応で生じた硫酸カルシウムを含む硫酸塩は、予め加えられた硫酸カルシウムを種結晶として成長するためにより粒度の高い結晶が得られ、濾過によるフリーヒドロキシルアミンを含む水溶液との分離を効率よく行なうことができる。そのため、こ

れにより後に続くフリーヒドロキシルアミンを含む水溶液の蒸留操作が簡単になる。

【0009】また本発明においては、当該反応をバッチ式で行なうに際し、種スラリーとしての硫酸カルシウムを、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液および／または酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーに予め混合しておくこと、当該反応を連続で行なうに際し、反応によって生じる硫酸カルシウムを種スラリーとすること、およびフリーヒドロキシルアミンの分解を防ぐためにフリーヒドロキシルアミンを含む系中に安定剤を添加することが好ましい態様として含まれている。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、フリーヒドロキシルアミン水溶液の合成プロセスに関するものであり、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーとを混合する反応によりフリーヒドロキシルアミンを得る方法に於いて、フリーヒドロキシルアミン水溶液を効率よく且つ安全に合成するために、以下に述べるような条件で行なうことが好ましい。

【0011】本発明で用いられる硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムの混合の割合は、化学量論的には硫酸ヒドロキシルアンモニウム 1 モルに対し酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウム 2 モルであるが、下記で述べるようにアルカリ性条件下でのフリーヒドロキシルアミンの分解反応を防ぐために混合反応を pH で管理することが望ましい。

【0012】本発明における硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの反応は発熱を伴うので、安全・防災のために温度管理を必要とする。具体的には、硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの反応温度は好ましくは 6 0 °C 以下であり、より好ましくは 4 0 °C 以下が適切である。特に実用的で好適な温度範囲は、2 0 ~ 4 0 °C である。

【0013】上記の反応は通常、pH 計を備えた設備で行ない、弱アルカリ性条件の pH まで、特に pH 9. 0 ~ 9. 2 で止めることが望ましい。pH 9. 2 までの範囲ではアルカリが過剰になることはないので、アルカリ性条件下でのフリーヒドロキシルアミンの分解反応を抑えることができるとともに、微細硫酸塩の生成も抑制することができる。反応後は、フリーのヒドロキシルアミンと、残余の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む硫酸塩とからなる液を得る。

【0014】硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの混合操作を連続で行なう場合は、該反応で生じる硫酸カルシウムの分離除去も連続で行なわれることが多いが、反応槽中に

は常に硫酸カルシウムが存在していることが重要である。

【0015】硫酸カルシウムの粒径は、遠心分離が容易に行える程度に大きくなる必要があるが、このためには系内に一定量以上の硫酸カルシウム濃度が必要であり、硫酸カルシウムのスラリー濃度は反応系全体の重量の 5 % 以上にすることが望ましい。硫酸カルシウムのスラリー濃度は、好ましくは 5 ~ 2 0 % である。このように種スラリーを常に反応系中に存在させておくことで、反応から生じる硫酸塩の粒径を 5 0 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  にすることができる。

【0016】また、硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの反応をバッチ式で行なう場合も、連続の場合も種スラリーは、本反応で得られた硫酸カルシウムの 2 水和物または反応スラリーそのものを分離リサイクルすることが望ましい。

【0017】硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの反応をバッチ式で行なう場合、混合しておく種スラリーとしての硫酸カルシウムは、該反応前の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液、あるいは酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーのいずれに混合しておいてもよく、また両者に混合しておいてもよい。

【0018】また、水酸化カルシウムや酸化カルシウムを用いると、反応で得られた硫酸カルシウム 2 水和物の水に対する溶解度が小さく、水中でそのほとんどが析出するので、単蒸留前の溶液中硫酸塩濃度を分離のみの操作で 1 w t % 以下にすることができ、本発明には特に好都合である。

【0019】反応後の水溶液中のヒドロキシルアミン濃度を高めるためには、反応溶媒としての水は少量である方がよく、水に対する溶解度の低い硫酸カルシウムは、同様に溶解度の低い酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムのスラリーに添加しておくよりも、水に対する溶解度の高い硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液に添加しておく方が好ましい。

【0020】本発明において、硫酸塩の濾過は遠心濾過法で行なうことが効率的に優れている。硫酸塩に付着しているヒドロキシルアミンはリスラリー洗浄法または遠心分離器中で行なうケーキ洗浄法等により洗浄し、洗浄液も回収する。

【0021】硫酸ヒドロキシルアンモニウムと酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムとの反応の際に、フリーヒドロキシルアミンの安定剤を添加しておく、反応収率が改善される。また該反応からフリーヒドロキシルアミンを含む反応液を得た後にフリーヒドロキシルアミンの安定剤を添加し、この後のフリーヒドロキシルアミンを得るための蒸留操作を行なうことにより、フリーヒドロキシルアミンの分解を防ぐことができるの

で、プロセスの収率向上の観点およびプロセスを安全に操作するために好ましい。

【0022】フリーヒドロキシルアミンの安定剤としては、フリーヒドロキシルアミンより高沸点のアルコール系化合物が好ましく用いられる。該アルコール系化合物としては、2-ヒドロキシエチルジスルフィドおよび1,4-ジメルカプト-2,3-ブタンジオールなどが特に有効である。フリーヒドロキシルアミン安定剤としての該アルコール系化合物の好ましい添加量は、反応前の反応物中の重金属イオンの量によって異なる。通常重

金属イオン含有量の当量以上を添加することが好ましいが、2倍以上添加することが好ましい。

【0023】本発明のフリーヒドロキシルアミン水溶液は、医薬中間原料や金属表面処理剤、電子光学用材料等の分野で好適に用いられる。

【0024】

【実施例】（実施例1）還流冷却器、滴下口、温度計付きpH計および攪拌器を備えた2L容の四つ口フラスコに、前回の硫酸ヒドロキシルアンモニウムと水酸化カルシウムとの反応で得られた硫酸塩ケーキ221.4gおよび水472gを加えた。次いで、市販されている粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウム234.5gと水234.5gとを仕込み、さらにキレート生成安定剤として8-ヒドロキシキノリンを、硫酸ヒドロキシルアンモニウム1モルに対し約0.0006モル量添加した。一方、1L容ビーカーに水酸化カルシウム110gと水675gとを仕込んだ後、ローラーポンプに取り付けたマイクロチューブの一端をこれに浸し、もう一端を1L容四つ口フラスコの口に通した。四つ口フラスコにおいて攪拌下、25乃至30℃で水酸化カルシウムスラリーをpH9.2になるまで供給した。15分の熟成時間をおいた後、精密化学濾過器およびWhatman社製ガラスフィルター（1.2μm）を用いて析出した固体状硫酸カルシウムを含むスラリーを濾過した。このとき硫酸

カルシウムを含む硫酸塩から分離されて得られる濾液の量が200mlとなるまでに要する時間を測定したところ、50秒であった。分離されたケーキを100gの水で濾過洗浄した。洗浄液と併合した濾液1,478gは92.0gの遊離ヒドロキシルアミンを含有していた。洗浄後のケーキには0.2gの遊離ヒドロキシルアミンが付着していた。このケーキは、次回反応の際の原料に混合し、種結晶として使用する。原料の硫酸ヒドロキシルアンモニウム中94.4gのヒドロキシルアミン分に対し、合計して92.2gの遊離ヒドロキシルアミンが生成したことになる。

【0025】なお、硫酸ヒドロキシルアンモニウムと水酸化カルシウムとの反応の際に硫酸塩ケーキの混合なしで同様の操作を行なった場合、精密化学濾過器による濾過操作では濾液200mlを得るために370秒を要した。

【0026】（実施例2）実施例1で使用した水酸化カルシウム110gと水675gを、酸化カルシウム83gと水702gに替えて使用した以外は、実施例1と同様の操作を行っても同等の結果を得ることができた。このように水酸化カルシウムを100gあたり75.5gの酸化カルシウムと24.5gの水に置き換えても実施例1と同様の結果を得ることができる。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む水溶液と、酸化カルシウムおよび/または水酸化カルシウムのスラリーとを混合する反応からフリーヒドロキシルアミンを得る方法に於いて、種スラリーとしての硫酸カルシウムを該反応系に常に存在させておくことで、該反応で生じる硫酸塩の粒度を高めて濾過効率を向上させ、濾液として得られたフリーヒドロキシルアミンを含む水溶液の硫酸塩濃度を低くすることが可能となった。これにより、後に続く蒸留操作が容易となった。